

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-273352

(P2000-273352A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000. 10. 3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 9 C 3/06		C 0 9 C 3/06	4 C 0 8 3
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	B 4 J 0 3 7
	7/02		P 4 J 0 3 8
	7/032		
C 0 9 C 3/10		C 0 9 C 3/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-85012	(71) 出願人	000190024 触媒化成工業株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(22) 出願日	平成11年3月29日 (1999. 3. 29)	(72) 発明者	宮崎 巧 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会社若松工場内
		(72) 発明者	田中 博和 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会社若松工場内
		(74) 代理人	100094341 弁理士 石田 政久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合粉体およびこれを配合した化粧料と塗料

(57) 【要約】

【課題】 この複合粉体は、見る角度によって色相が変わり、しかも過度の光沢がない。

【解決手段】 この複合粉体は、鱗片状基材に少なくとも2つの着色層を積層被覆したものであって、JIS Z 8729 (色の表示方法-L^{*} a^{*} b^{*} 表色系及びL^{*} u^{*} v^{*} 表色系) 5.3 に規定されるa b色相角h_{ab}の最大値と最小値の差 (h_{MAX} - h_{MIN}) が10° ~ 180° (但し、この値が180°を超える場合には、360° - (h_{MAX} - h_{MIN}) が10° ~ 180°) であり、かつ、同4.に規定される明度L^{*} の最大値と最小値の比が1.0 ~ 2.0である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鱗片状基材に少なくとも2つの着色層を積層被覆した複合粉体であって、JIS Z 8729（色の表示方法— L^* a^* b^* 表色系及び L^* u^* v^* 表色系）5.3に規定される a b 色相角 h_{ab} の最大値と最小値の差（ $h_{MAX} - h_{MIN}$ ）が $10^\circ \sim 180^\circ$ （但し、この値が 180° を超える場合には、 $360^\circ - (h_{MAX} - h_{MIN})$ が $10^\circ \sim 180^\circ$ ）であり、かつ、同4.に規定される明度 L^* の最大値と最小値の比が $1.0 \sim 2.0$ であることを特徴とする複合粉体。

【請求項2】 前記着色層間に屈折率が $1.3 \sim 1.8$ である透過光散乱層を有する請求項1記載の複合粉体。

【請求項3】 前記複合粉体の表面に、凹凸を層表に有し屈折率が $1.3 \sim 1.8$ である反射散乱層を被覆した請求項1または請求項2記載の複合粉体。

【請求項4】 請求項1～請求項3のいずれか記載の複合粉体が配合されてなる化粧料。

【請求項5】 請求項1～請求項3のいずれか記載の複合粉体が配合されてなる塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マイカ等の鱗片状基材を2種以上の着色層で被覆した複合粉体に関するものである。また、本発明は前記複合粉体を配合した化粧料および塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、マイカ、タルク、セリサイト等の鱗片状粉体がパウダーファンデーション等の化粧料あるいはパール顔料として自動車塗装などの各種塗料に配合されている。この鱗片状粉体を化粧料に配合した場合の効果は、化粧料の皮膚上での延展性を向上させ、着色顔料の皮膚上での分散性を向上させ、さらに皮膚への付着力を高めることなどであり、メイクアップ用化粧料には欠かせない性質である。また、主としてマイカにある一定厚みの酸化チタンを被覆したものは、パール顔料と呼ばれ化粧料、塗料等に使用されている。このパール顔料は、光の干渉を利用して光の入射角に対するある一定の反射角において各層の厚みに応じて色調が変化し、かつ強い光沢を有する。この光沢が強いほど見る角度による明度の変化は大きくなり、その性質はフリップフロップ性と呼ばれている。

【0003】光の干渉により生じる色は、ベンガラ、群青等、一般の着色顔料の色と比較して明度は高いが、着色力としてみた場合は非常に弱い。この着色力を向上させる方法として、前記した酸化チタン層の上に酸化鉄等の可視光域のある特定範囲の波長を吸収する金属酸化物を被覆することが提案されている（特公昭58-7674号公報）。しかしながら、この方法では、ある特定の色を強める効果および光沢に起因する明度の変化を大きくすることはできるが、見る角度によって色相が変わる

という効果に乏しい。また、逆にマイカ上にまず酸化第二鉄を被覆し、その上に一定の厚みの酸化チタン層を設けたものもあるが、やはり見る角度によって色相を変える効果は小さい（特開平7-11161号公報）。

【0004】特開平1-101377号公報には、雲母もしくは金属酸化物付着雲母を基材とし、これにチタンと鉄の双方を含有する金属酸化物層をコーティングした着色光沢顔料であって、チタンと鉄を含む金属酸化物層が必須成分として疑似プロツカイトを含有する金色光沢顔料に係る発明が提案されている。当該発明では、チタンと鉄を含む疑似プロツカイトを必須成分とする金属酸化物層を被覆する目的は、熱、化学物質に対する安定性を向上させることと記されており、見る角度によって色調を変えることを企図したものではない。

【0005】特開平8-209024号公報には薄片状の金属基体を、屈折率 1.8 以下の無色の被覆層、次に屈折率 2.0 以上の選択的な吸収を有する被覆層、更に必要に応じて無色または選択的な吸収を有する層を順次被覆してなる光沢顔料が提案されており、金属基体としてはアルミニウムおよびその合金、第1の層である屈折率 1.8 以下の物質としてはシリカ、酸化アルミニウム等、屈折率 2.0 以上の選択的な吸収を有する物質としては、酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン（ TiO_2 のアンモニア還元物等）が例示されている。当該発明では、見る角度によって色調が異なる効果が挙げられているものの、この光沢顔料は色調変化を強める目的で金属基材を使用しているため、強い金属光沢を有すると記載されている。従って、光沢を押さえた自然な外観を有する化粧料または塗料を得ることが困難であり、また、隠蔽性も高すぎるという問題点を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、見る角度によって色相が変わり、しかも過度の光沢がなく自然な外観を得ることのできる複合粉体を提供することを解決課題とする。また、本発明は、顔、その他、立体的な構造を光沢による明度の変化ではなく、色相の変化により強調することのできる化粧料および塗料を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、鱗片状基材に少なくとも2つの着色層を積層被覆した複合粉体であって、JIS Z 8729（色の表示方法— L^* a^* b^* 表色系及び L^* u^* v^* 表色系）5.3に規定される a b 色相角 h_{ab} の最大値と最小値の差（ $h_{MAX} - h_{MIN}$ ）が $10^\circ \sim 180^\circ$ （但し、この値が 180° を超える場合には、 $360^\circ - (h_{MAX} - h_{MIN})$ が $10^\circ \sim 180^\circ$ ）であり、かつ、同4.に規定される明度 L^* の最大値と最小値の比が $1.0 \sim 2.0$ であることを特徴とするものである。前記着色層間には、屈折率が $1.3 \sim 1.8$ である透過光散乱層を有することが好ましい。前記複合粉体

の表面には、凹凸を層表に有し屈折率が1.3～1.8である反射散乱層を被覆することが好ましい。本発明の化粧料および塗料は、前記いずれかの複合粉体が配合されてなるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態を説明する。

〔複合粉体〕本発明の複合粉体には鱗片状の基材が用いられる。鱗片状基材には、特別の制限はなく、マイカ、タルク、セリサイト等の天然鉱物、合成マイカ、合成セリサイト、板状シリカ、板状酸化アルミニウム、板状酸化チタン等の無機酸化物が挙げられる。上記鱗片状基材は、平均粒子径が概ね1～100 μ mであることが好ましい。さらに好ましい範囲は5～30 μ mである。鱗片状基材の平均粒子径が1 μ m未満では、得られる複合粉体の平均粒子径が1 μ m未満となって、色相変化が起こり難く、一方、鱗片状基材の平均粒子径が100 μ mを超えると、得られる複合粉体の平均粒子径も100 μ mを超え、光沢が強すぎてギラついた外観となり易い。なお、鱗片状基材の平均粒子径とは鱗片状の平面の最大長さの平均値をいい、走査型電子顕微鏡写真で撮影し100個の鱗片状基材について最大長さを測定し、その平均値として求めたものである。鱗片状基材の厚みは0.05～1 μ mであることが好ましい。

【0009】基材上に被覆される着色層としては、従来公知の無機顔料、有機顔料、有機無機複合顔料を使用できる他、色素、更には色素または顔料で着色された着色層を使用することができる。具体的には、酸化第二鉄(α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃)、オキシ水酸化鉄(FeO(OH))、水酸化第二鉄(Fe₂(OH)₂)、酸化第一鉄(FeO)、四三酸化鉄(Fe₃O₄)、酸化鉄含有酸化チタン、カーボンブラック、群青、紺青、チタンブラック、水酸化クロム、チタン酸リチウムコバルト、マンガンバイオレット等の無機顔料、各種タール色素、天然色素、その他合成色素等の有機色材、及びこれらの無機顔料、有機色材(色素)で着色あるいは染色された無機、あるいは有機物層等が挙げられる。

【0010】上記着色層は、互いに色調が異なれば積層する順序、色調等について特に制限はなく、複合粉体を使用する目的により、2種以上の着色層を適宜選択して積層することができる。この時、各着色層の厚みは5～200nmとすることが好ましい。厚みが5nm未満では着色力が不十分となり、一方、厚みが200nmを超えると感触が低下する傾向がある。

【0011】上記順次積層した着色層のうち第1の着色層は、鱗片状基材100重量部に対して1～100重量部の範囲とすることが好ましく、更に好ましくは5～40重量部の範囲である。1重量部未満では着色力が不十分となり、他方、100重量部を超えると、例えば化粧

料に使用する場合、皮膚への付着力や感触等が低下する傾向がある。第2の着色層以降の着色層は、該着色層を形成する直前の、着色層および後述する透過光散乱層を形成した場合には当該透過光散乱層を形成した鱗片状基材100重量部に対して1～40重量部の範囲とすることが好ましい。第2の着色層以降の着色層の量が1重量部未満では、やはり着色力が不十分となり、他方、40重量部を超えると隠蔽力が強すぎて下層の色が目立たなくなる傾向がある。

【0012】本発明の複合粉体は、JIS Z 8729(色の表示方法-L* a* b* 表色系及びL* u* v* 表色系)5.3に規定されるa b色相角h_{ab}(以下、単にh_{ab}と言うこともある。)の最大値と最小値の差(h_{MAX} - h_{MIN})が10°～180°であることが必要である。但し、この値(h_{MAX} - h_{MIN})が180°を超える場合には、360° - (h_{MAX} - h_{MIN})が10°～180°であることが必要である。h_{ab}は、色座標a*、b*を用いて次式から求まる。

$$h_{ab} = \tan^{-1}(b^*/a^*)$$

(h_{MAX} - h_{MIN})または360° - (h_{MAX} - h_{MIN})を上記範囲に限定する理由は、当該範囲外では立体的な構造を色相の変化で強調することができないからであり、更に複合粉体が用いられる用途により好ましい範囲が選択される。例えば、化粧料のファンデーションに用いる場合には、赤色～黄色の領域が好まれるため、(h_{MAX} - h_{MIN})または360° - (h_{MAX} - h_{MIN})の範囲は10°～100°であり、塗料に用いる場合には、10°～180°の範囲で選択される。

【0013】h_{ab}の最大値と最小値の差について、より具体的に説明する。例えば、マイカを基材とし、第1着色層を赤色の酸化第二鉄とし、その上層としての第2着色層を黄色の酸化鉄含有酸化チタンとすると、正反射近傍では黄色、正反射角より離れるに従って赤褐色が強くなる。そして、このような特性を有する複合粉体を化粧料や塗料中に配合することにより、顔等の立体的な構造を光沢による明度の変化ではなく、色相の変化として強調することができる。

【0014】本発明の複合粉体は、前記JIS Z 8729の4.に規定される明度L*の最大値と最小値の比が1.0～2.0であることが必要である。JIS Z 8729の4.に規定されるように、明度L*はJIS Z 8701に規定するXYZ表色系またはX₁₀Y₁₀Z₁₀表色系における三刺激値のYまたはY₁₀を用いて求められるものである。明度L*は複合粉体の光沢の尺度であり、明度L*の最大値と最小値の比が2.0を超えると、光沢が強すぎて不自然な外観となる。

【0015】a b色相角h_{ab}および明度L*は、白色の紙に貼った平滑性の高い透明両面テープの粘着面に複合粉体を塗布したものを試料とし、三次元変角分光光度計(村上色彩技術研究所製、GCMS-4)を用いて、入

射角 45° で受光角を $-80^\circ \sim 80^\circ$ まで変化させ、 5° 間隔で測定する。本発明では、このときの h_{ab} の最大値 h_{MAX} と最小値 h_{MIN} の差 $h_{MAX} - h_{MIN}$ を求めて評価した。また、明度 L^* の最大値 L^*_{MAX} と最小値 L^*_{MIN} の比 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を求めて評価した。 h_{ab} の最大値 h_{MAX} と最小値 h_{MIN} の差 $h_{MAX} - h_{MIN}$ は、大きい程見る角度による色の変化が大きく、また、比 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} は、小さい程光沢が低いことを意味する。

【0016】本発明の複合粉体は、前記着色層の間に屈折率 $1.3 \sim 1.8$ の透過光散乱層を少なくとも1層有することが好ましい。この透過光散乱層は、第2着色層(上層)を透過し、透過光散乱層を透過する際の透過光を散乱させ、次いで、第1着色層で反射された光が再び透過光散乱層を透過する際の透過光を散乱させるため、正反射角近傍での第2着色層の色と正反射角から離れた角度での第1着色層の色とのコントラストを強める効果を有している。透過光散乱層を介在させない場合には、正反射角近傍における第2着色層の色と正反射角から離れた角度における第1着色層の色とが混合する結果、鮮明なコントラストが得られにくい。透過光散乱層の屈折率が上記範囲にないと、色相の変化が小さくなる傾向になる。また、透過光散乱層の層の厚さは $10 \sim 50 \text{ nm}$ であることが好ましい。厚さが 10 nm 未満の場合は、層を透過する際の散乱が不十分となり、色相の変化が小さくなり、他方、厚さが 50 nm を超えると、当該複合粉体が配合された化粧料の感触が低下することがある。なお、透過光散乱層の量は、鱗片状基材 100 重量部に対して $1 \sim 40$ 重量部とすることが好ましい。このような透過光散乱層は、シリカ、酸化アルミニウムなどの無機酸化物、フッ化マグネシウム等の無機化合物の他、ポリアミド、アクリル、ポリウレタン等の有機樹脂等により形成される。

【0017】本発明の複合粉体は、最外層となる着色層上に更に、表面に微小な凹凸が形成された屈折率 $1.3 \sim 1.8$ の反射散乱層を有することが好ましい。この反射散乱層は、層表面の凹凸により光の散乱を促進し、粒子表面の反射を抑制することにより光沢を低下させる効果を有するものである。反射散乱層の屈折率が 1.8 を超えると、色相の変化が小さくなる傾向がある。他方、屈折率が 1.3 未満では散乱が不十分となり、光沢の低下が不十分となる傾向がある。反射散乱層の厚さは $10 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましい。厚さが 10 未満の場合は、光の散乱が不十分となり光沢の低下が不十分となる傾向があり、他方、 100 nm を超えると、当該複合粉体が配合された化粧料の感触が悪くなり、また色相の変化が小さくなる傾向がある。

【0018】光散乱層は、該光散乱層形成前の複合粉体(即ち、着色層または着色層と反射散乱層を形成した鱗片状基材) 100 重量部に対して、 $3 \sim 20$ 重量部の範

囲にあることが好ましい。光散乱層の量が 3 重量部未満の場合は、光の散乱が不十分となり光沢の抑制が不十分となる傾向があり、他方、 20 重量部を超えると、当該複合粉体が配合された化粧料の感触が悪くなり、また色相の変化小さくなる傾向がある。光散乱層は、シリカ、酸化アルミニウムなどの無機酸化物、フッ化マグネシウム等の無機化合物の他、ポリアミド、アクリル、ポリウレタン等の有機樹脂等により形成される。シリカは、屈折率が低く、被膜の形成が容易であるから特に好ましい。

【0019】本発明の複合粉体の平均粒子径は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。該複合粉体は基材と同様に鱗片状をしており、複合粉体の平均粒子径とは、鱗片状の平面の最大長さの平均値をいい、走査型電子顕微鏡写真で撮影した 100 個の複合粒子について、最大長さを測定した、その平均値をいう。複合粉体の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満では前記感触が不良となることがあり、他方、 $100 \mu\text{m}$ を超えると光沢が強過ぎてギラついた外観となり好ましくない。本発明の複合粉体を化粧料に配合する場合、特に、平均粒子径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にあれば延展性に優れた感触の良い化粧料が得られる。また、複合粉体の厚みは $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0020】〔複合粉体の製造〕続いて、本発明の複合粉体の製造方法を説明する。

【0021】第1着色層の形成

第1着色層の形成には、公知の被膜形成方法を採用することができる。例えば、鱗片状基材の分散液(溶媒は水および/または有機溶媒)に着色層の前駆物質である金属塩あるいは有機金属化合物またはこれらの部分加水分解物を所定量添加し、必要に応じて加水分解用触媒の存在下で加水分解さらには縮重合し、加水分解・縮重合物を基材上に析出させる方法が挙げられる。また、着色層の前駆物質である金属塩あるいは有機金属化合物の溶液あるいはこれらの部分加水分解物の分散液に鱗片状基材を分散させ、必要に応じて加水分解用触媒の存在下で加水分解さらには縮重合し、加水分解・縮重合物を基材上に析出させる方法が挙げられる。着色顔料粉体を静電気を利用して基材に付着させ熱処理等の処理を施す方法、またはメカノケミカルの方法を利用して形成する方法等が挙げられる。ポリアミド、アクリル等の有機樹脂(モノマー、オリゴマー)を鱗片状基材の存在下で重合させて有機樹脂層を形成した後、各種顔料または染料(色素)により着色する方法、あるいは有機樹脂(モノマー、オリゴマー)を鱗片状基材と顔料または染料の存在下で重合させる方法も挙げられる。更に、有機樹脂の微粉体を各種無機顔料または有機色材の存在下、静電気やメカノケミカルの方法を利用して付着させる方法、または付着させた後必要に応じて樹脂微粉体を熔融する等の方法が挙げられる。鱗片状基材上に多孔質の無機物層を

形成し、その細孔に各種染料または顔料を含浸して着色層を形成する方法等も挙げられる。

【0022】第2着色層以降の形成

第2着色層以降の形成は、鱗片状基材に代えて第1着色層または第1着色層と反射散乱層を形成した鱗片状基材を使用する以外は、前記第1着色層の形成方法と同様にして行うことができる。

【0023】透過光散乱層の形成

透過光散乱層の形成には、公知の薄膜形成方法を採用することができる。これを例示すれば、透過光散乱層が無機酸化物の場合、上記着色層を形成後、無機酸化物の前駆物質である金属塩あるいは有機金属化合物またはこれらの部分加水分解物を所定量添加し、必要に応じて加水分解用触媒の存在下で加水分解さらには縮重合し、加水分解・縮重合物を基材上に析出させて形成することができる。透過光散乱層が無機化合物塩（フッ化マグネシウム等）の場合、無機化合物塩の粉体を静電気を利用して基材に付着させ熱処理等の処理を施す方法、あるいはメカノケミカルの方法を利用する方法等を採用することができる。また、透過光散乱層が有機樹脂の場合には、ポリアミド、アクリル等の有機樹脂（モノマー、オリゴマー）を、着色層を形成した鱗片状基材の存在下重合する方法、あるいは有機樹脂の微粉体を静電気やメカノケミカルの方法を利用して付着させる方法等が挙げられる。

【0024】反射散乱層の形成

反射散乱層の形成も、前記した透過光散乱層と同様にして行うことができる。

【0025】〔化粧料〕続いて、本発明の化粧料について説明する。本発明の化粧料には、前記本発明に係る複合粉体が後述する各種化粧料成分とともに配合されている。複合粉体の配合量は1～90重量%の範囲であることが好ましい。1重量%未満では、被塗布体に対する外観上の効果が得られない。即ち、本発明の化粧料によれば、見る角度によって色相が変わるので、明度の変化に依らずに顔等の立体感を強調することができる。他方、配合量が90重量%を越すと、本来化粧料に求められる着色性や油分感等が失われる虞がある。

【0026】各種の化粧料成分としては、例えば、高級脂肪酸アルコール、高級脂肪酸、エステル油、パラフィン油、ワックス等の油分、エチルアルコール、プロピレングリコール、ソルビトール、グリセリンなどのアルコール類、ムコ多糖類、コラーゲン類、PCA塩、乳酸塩などの保湿剤、ノニオン系、カチオン系、アニオン系または両性の各種界面活性剤、アラビアガム、キサントガム、ポリビニルピロリドン、エチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシビニルポリマー、変性又は未変性の粘土鉱物などの増粘剤、酢酸エチル、アセトン、トルエンなどの溶剤、無機顔染料、有機顔染料、BHT、トコフェロールなどの酸化防止剤、水、薬剤、紫外線吸収剤、pH緩衝剤、キレート化剤、防腐

剤、香料などが挙げられる。さらに、シリカ、タルク、カオリン、マイカなどの無機系充填剤、体質顔料、各種有機樹脂などの少なくとも一種以上を含んでもよい。本発明の複合粉体は、化粧料に配合するに際し、その表面をシリコンやフッ素化合物等で処理しても良い。本発明の化粧料は常法により製造することができ、粉末状、ケーキ状、ペンシル状、スティック状、液状、クリーム状などの各種形態で使用され、具体的には、ファンデーション、クリーム、乳液、アイシャドウ、化粧下地、ネイルエナメル、アイライナー、マスカラー、口紅、パック、頭髪化粧料などを包含する。

【0027】〔塗料〕次に、本発明の塗料について説明する。本発明の塗料には、前記した本発明に係る複合粉体が、各種塗膜形成成分および各種溶剤成分とともに配合されている。複合粉体の配合量は、塗膜形成成分に対して0.5～50重量%とすることが好ましい。0.5重量%未満では、前記化粧料と同様、被塗布体に対する外観上の効果が得られにくく、他方、配合量が50重量%を越すと塗膜の強度が低下したり、表面の平坦性が損なわれ易い。上記塗膜形成成分としては、アクリル、塩化ビニル、ポリウレタン、ニトロセルロース、ポリエステル等の有機樹脂成分の他、有機チタネート、有機シリケート等の金属アルコキシド等の無機成分が挙げられる。また、必要に応じて増粘剤、紫外線吸収剤、各種安定剤等の添加剤や、種々の着色剤を適宜使用することができる。塗料の溶剤成分としては、塗膜形成成分を溶解するものであれば特に制限はなく、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、トルエン等が挙げられる。

【0028】

【実施例】以下に示す実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

平均粒子径 $12\mu\text{m}$ のマイカ100gを純水1Lに添加して十分攪拌した後、75℃まで升温しpHを4.0に調製した。この懸濁液に Fe_2O_3 として10重量%に調製した塩化第二鉄水溶液250gを、5%水酸化ナトリウム水溶液でpHを4.0に保持しながら50g/時間の速度で添加した。添加終了後そのまま1時間放置後、次に TiO_2 として10重量%の硫酸チタニル水溶液209gと Fe_2O_3 として10重量%に調製した塩化第二鉄水溶液11gを混合したものを、5%水酸化ナトリウム水溶液でpHを4.0に保持しながら20g/時間の速度で添加した。添加終了後そのまま1時間放置後、室温まで冷却し濾過、洗浄し100℃で15時間乾燥後、750℃で3時間焼成し、粉碎した。この粉体を黒色の紙に塗布してみると、正反射角周辺では黄色、それ以外では赤褐色を呈し、見る角度で色調が異なり、かつ過度の光沢がなかった。

【0029】見る角度による色相の変化及び光沢を評価するために以下のような測定を行った。この無機複合粉

体を無光沢の白色紙に貼った透明両面テープの粘着面に均一に塗布し、三次元変角分光光度計（村上色彩技術研究所製、GCMS-4）を使用して入射角 45° 、受光角 $-80^\circ \sim 80^\circ$ （ 5° 間隔で測定）の条件で色調 $L^* C^* h^*$ の変化を測定した。 h_{ab} の最大値 h_{MAX} と最小値 h_{MIN} の差 $h_{MAX} - h_{MIN}$ を求めた結果を表1に示した。また、明度 L^* の最大値 L^*_{MAX} と最小値 L^*_{MIN} の比 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を表2に示した。

【0030】実施例2

実施例1と同様にして酸化第二鉄を被覆した後、濾過、洗淨し、 100°C で15時間乾燥し、 800°C で1時間焼成後粉碎したものを 100 g 計量し、純水 1 L に添加して攪拌した。この懸濁液の pH を 80°C に加熱し、 pH を 9.0 に調節した後、 SiO_2 として 10 重量%のケイ酸ナトリウム水溶液 100 g を、塩酸水溶液で pH を 9.0 に保持しながら約5時間かけて添加した。添加終了後そのまま1時間放置後、濾過、洗淨し、 100°C で15時間乾燥してマイカに酸化第二鉄、シリカを被覆した無機複合粉体を得た。これを 100 g 計量して純水 1 L に添加して攪拌し、次に TiO_2 として 10 重量%の硫酸チタンル水溶液 171 g と Fe_2O_3 として 10 重量%に調製した塩化第二鉄水溶液 9 g を混合したものを、 5% 水酸化ナトリウム水溶液で pH を 4.0 に保持しながら 16 g/時間 の速度で添加した。添加終了後そのまま1時間放置後、室温まで冷却し濾過、洗淨し 100°C で15時間乾燥後、 750°C で3時間焼成し、粉碎した。この粉体を黒色の紙に塗布してみると、正反射角周辺では黄色、それ以外では赤褐色を呈し、見る角度で色調が異なり、かつ過度の光沢がなかった。 $h_{MAX} - h_{MIN}$ 、 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。

【0031】実施例3

実施例2で得られた無機複合粉体 100 g を、 0.08μ の球状シリカが 20 重量%のモノエチレングリコールを分散媒とするシリカオルガノゾル 100 g とイソプロパノール 220 g との混合溶液に添加し、室温のまま攪拌しながら 500 g のエタノールを加え、更に 28% のアンモニア水を加えて $\text{pH}9.5$ 以上に調整して、シリカ粒子を無機複合粉体の表面に付着させた。これを濾過し、 150°C で20時間乾燥後粉碎した。この粉体を黒色の紙に塗布してみると、正反射角周辺では黄色、それ以外では赤褐色を呈し、見る角度で色調が異なり、殆ど光沢がなかった。 $h_{MAX} - h_{MIN}$ 、 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。

【0032】実施例4

平均粒子径約 $10\mu\text{m}$ のタルク 100 g を純水 1 L に添加して十分攪拌した後、 80°C まで昇温し pH を 4.5 に調製した。この懸濁液に Al_2O_3 として 10 重量%に調製した塩化アルミニウム水溶液 102 g と CoO と

して 10 重量%に調製した塩化コバルト水溶液 106 g の混合液を、 10 重量%のアンモニア水で $\text{pH}4.5$ を保持したまま約5時間かけて添加した。添加終了後そのまま1時間放置後、濾過、洗淨し、 100°C で15時間乾燥し、 850°C で1時間焼成後粉碎して青色の酸化アルミニウム及び酸化コバルトで被覆されたタルクを得た。これを 100 g 計量し、純水 1 L に添加して攪拌した。この懸濁液を 80°C に加熱し、 pH を 9.0 に調節した後、 SiO_2 として 10 重量%のケイ酸ナトリウム水溶液 100 g を、塩酸水溶液で pH を 9.0 に保持しながら約5時間かけて添加した。添加終了後そのまま1時間放置後、室温まで冷却し濾過、洗淨し、 100°C で15時間乾燥してタルクに酸化アルミニウム及び酸化コバルト、更にシリカを被覆した無機複合粉体を得た。これを 100 g 計量し純水 1 L に添加、混合し、 70°C に加熱後 5% 塩酸水溶液で pH を 3.0 に調整し、酸化クロムとして 10 重量%の塩化クロム 208 g を 10 重量%のアンモニア水で pH を維持しながら約5時間かけて添加した。添加終了後そのまま1時間放置後、濾過、洗淨し、 100°C で15時間乾燥し、更に 600°C で2時間焼成して粉碎した。この無機複合粉体を黒色の紙に塗布してみると、正反射角周辺では緑色、それ以外では青緑色を呈し、見る角度で色調が異なり、かつ過度の光沢がなかった。 $h_{MAX} - h_{MIN}$ 、 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。

【0033】実施例5

実施例4で得た無機複合粉体（タルクに酸化アルミニウム、酸化コバルトおよびシリカを被覆したもの）を 100 g 計量して、純水 1 L に添加、混合し、 5 重量%水酸化ナトリウム水溶液で pH を 4.0 に維持しながら、 TiO_2 として 10 重量%の硫酸チタンル水溶液 171 g と Fe_2O_3 として 10 重量%に調製した塩化第二鉄水溶液 9 g を混合したものを、 16 g/時間 の速度で添加した。添加終了後そのまま1時間放置して室温まで冷却し、濾過、洗淨し、 100°C で15時間乾燥後、 750°C で3時間焼成し、粉碎した。この無機複合粉体を黒色の紙に塗布してみると、正反射角周辺では黄色、それ以外ではほぼ青色を呈し、見る角度で色調が異なり、かつ過度の光沢がなかった。 $h_{MAX} - h_{MIN}$ 、 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。

【0034】実施例6

平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の合成マイカ 100 g を純水 1 L に添加して十分攪拌した後、 75°C 昇温し pH を 4.0 に調製した。この懸濁液に Fe_2O_3 として 10 重量%に調製した塩化第二鉄水溶液 250 g を、 5% 水酸化ナトリウム水溶液で pH を 4.0 に保持しながら 50 g/時間 の速度で添加した。添加終了後そのまま1時間放置し、濾過、洗淨後、 100°C で15時間乾燥し、更に 800°C で2時間焼成後、粉碎し赤色の酸化鉄被覆マイカ

を得た。この酸化鉄被覆マイカ60g及び平均粒子径0.2 μ mのPMMA(ポリメチルメタクリレート)12gとタール色素黄色205号(ベンチジンイエローG)3gを予め混合し、メカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン製、AM-15F)を使用して、酸化鉄層の上に黄色に着色されたPMMA層を形成した有機・無機複合粉体を得た。その際のローター回転速度は1500rpmであった。この複合粉体を黒色の紙に塗布してみると、正反射角周辺では赤みの強い色、正反射角より少しずれた位置では肌色、それ以外では黄色を呈し、見る角度で色調が異なり、かつ過度の光沢がなかった。h_{MAX} - h_{MIN}、L*_{MAX} / L*_{MIN}を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。

【0035】実施例7

ポリウレタン樹脂20%を被覆した平均粒子径15 μ mのマイカを、緑色201号(アリザニンシアニンググリーンF)を使用してポリウレタン樹脂層を染色し、青緑色のポリウレタン樹脂被覆マイカを得た。このポリウレタン被覆マイカ68gと平均粒子径0.2 μ mのPMMA7gを予め混合して、メカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン製、AM-15F)を使用して、まずPMMA層を被覆した。この時のローター回転数は1200回転であった。この粉体65gと平均粒子径0.2 μ mのPMMA10g、及び赤色226号(ヘリドンピンクCN)5gを予め混合して、同様に前記メカノフュージョンシステムを使用して、赤色のPMMA層をさらに被覆した。その結果青緑色のポリウレタン樹脂層/無色のPMMA層/赤色のPMMA層が被覆されたマイカを得た。この複合粉体を黒色の紙に塗布してみると、正反射角周辺では青味の強い色、正反射角より少しずれた位置では紫色、それ以外では赤色を呈し、見る角度で色調が異なり、かつ過度の光沢がなかった。h_{MAX} - h_{MIN}、L*_{MAX} / L*_{MIN}を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。

【0036】実施例8

実施例3で得られた無機複合粉体を使用して次の組成からなるケーキ状ファンデーションを調製した。

(1)	実施例3の無機複合粉体	25	
(2)	セリサイト	41	
(3)	マイカ	10	40
(4)	顔料酸化チタン	5	
(5)	ベンガラ	0.2	
(6)	酸化鉄(黄)	1.8	
(7)	酸化鉄(黒)	0.05	
(8)	ソルビタン脂肪酸エステル	2.5	
(9)	ステアリルアルコール	6.0	
(10)	ラノリン	5.0	
(11)	流動パラフィン	2.0	
(12)	トリエタノールアミン	1.0	
(13)	メチルパラベン	0.45	50

(14) 香料

適量

まず、(1)から(7)の混合物を調製する。また(8)から(14)を70℃に加熱しながら十分に混合し、これを上記の混合物に加えて均一に混合する。これを粉碎して粒度をそろえた後、圧縮成形した。得られたケーキ状ファンデーションについて、実際に皮膚に塗布してみたところ、正反射角周辺では黄色味が強く、それ以外では暗赤色の強まった色が観察された。また、このケーキ状ファンデーションを実際に顔に塗布したところ、市販のファンデーションと比較して、鼻筋がスッキリと見え、且つ顔全体の立体感を強調する効果があることを確認した。

【0037】実施例9

実施例4で得られた複合粉体を使用して、次の組成からなるアイシャドウを調製した。

(1)	実施例4の複合粉体	45.0
(2)	セリサイト	30.0
(3)	タルク	14.4
(4)	酸化チタン	1.0
(5)	ステアリン酸マグネシウム	3.0
(6)	流動パラフィン	4.0
(7)	2-エチルヘキサン酸セチル	2.5
(8)	防腐剤	0.1

まず、(1)から(5)の混合物を調製する。また(6)から(8)を均一混合後、これを(1)から(5)の混合物に加えて均一に混合する。これを粉碎して粒度をそろえた後、圧縮成形した。得られたアイシャドウについて、実際に皮膚に塗布してみたところ、正反射角周辺では緑色が強く、それ以外では青色の強まった色が観察された。また、このアイシャドウを実際に顔に塗布したところ、顔を見る角度により色調が緑色から青色に変化することを確認した。

【0038】実施例10

実施例6で得た有機・無機複合粉体を使用して、以下の組成の塗料を調製した。

(1)	実施例6の有機・無機複合粉体	5.0
(2)	クリヤーラッカー(遠藤化学工業所製)	95.0

(1)を(2)に加えて混合し、超音波発信式分散機で有機・無機複合粉体を均一に分散させた。この塗料を白色板に塗布して良く乾燥し、その外観を観察したところ、見る角度により赤色から黄色に色調が変化することを確認した。

【0039】比較例1

平均粒子径12 μ mのマイカ100gを純水1Lに添加して十分攪拌した後、75℃まで昇温しpHを4.0に調製した。この懸濁液にFe₂O₃として10重量%に調製した塩化第二鉄水溶液250gを、5%水酸化ナトリウム水溶液でpHを4.0に保持しながら50g/時

間の速度で添加した。添加終了後そのまま1時間放置後、濾過、洗浄、乾燥し、800℃で3時間焼成し、粉碎した。この酸化第二鉄被覆マイカの $h_{MAX} - h_{MIN}$ 、 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。色相の変化が殆どないことが分かる。

【0040】比較例2

平均粒子径37 μm のマイカを使用した以外は、実施例6と同様にして得た酸化鉄被覆マイカの $h_{MAX} - h_{MIN}$ 、 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。色相の変化があるものの光沢が極端に高く、不自然な外観であった。

【0041】比較例3

実施例4で得られた青色の酸化アルミニウム及び酸化コバルトで被覆されたタルクの $h_{MAX} - h_{MIN}$ 、 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。色相の変化が殆どなかった。

【0042】比較例4

平均粒子径12 μm のマイカ100gを純水1Lに添加して十分攪拌した後、75℃まで昇温し、pHを4.0に調整した。この懸濁液にTiO₂として10重量%の硫酸チタニル水溶液209gとFe₂O₃として10重量%の塩化第二鉄水溶液を混合したものを、5%水酸化ナトリウム水溶液でpHを4.0に保持しながら20g/時間の速度で添加した。添加終了後そのまま1時間放置後、室温まで冷却し濾過、洗浄し100℃で15時間乾燥後750℃で3時間焼成し粉碎した。得られた酸化鉄含有酸化チタンの $h_{MAX} - h_{MIN}$ 、 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。色相の変化が殆どなかった。

【0043】比較例5

実施例7で得られた青緑色のポリウレタン樹脂被覆マイカの $h_{MAX} - h_{MIN}$ 、 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。色相の変化が殆どなかった。

【0044】比較例6

実施例1と同様にしてマイカに酸化第二鉄を被覆した後、TiO₂として10重量%の硫酸チタニル水溶液110gとFe₂O₃として10重量%の塩化第二鉄水溶液110gの混合水溶液を、5%水酸化ナトリウム水溶液*40

*液でpHを4.0に保持しながら20g/時間の速度で添加した。添加終了後そのまま1時間放置後、室温まで冷却し濾過、洗浄し100℃で15時間乾燥後、750℃で3時間焼成し、粉碎した。この粉体を黒色の紙に塗布してみると、正反射角周辺では赤褐色、それ以外でもほぼ赤褐色を呈し、見る角度で色調が殆ど変化しなかった。 $h_{MAX} - h_{MIN}$ 、 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。本比較例では、第2着色層である酸化鉄含有チタン中の酸化鉄の比率が高く、これが強い褐色を呈し、第1着色層である酸化鉄層との色相差が小さくなるため、見る角度による色調の変化が低下したものである。

【0045】比較例7

平均粒子径約60 μm 、厚さ0.5 μm の薄片状アルミニウム粉末114gをエタノール2L中に分散し、45℃に加熱した。これに28重量%のアンモニア水を添加してpH10.0に調整した後、この条件を保持しながらSiO₂として86gのテトラエトキシシランと900gの28重量%のアンモニア水を添加した。添加終了後、更に2時間攪拌し、次いで濾過、洗浄し、110℃で乾燥した。このシリカを被覆した薄片状アルミニウム100gを純水1Lに添加して十分攪拌した後、75℃まで昇温しpHを4.0に調整した。この懸濁液にFe₂O₃として10重量%に調整した塩化第二鉄水溶液140gを、5重量%水酸化ナトリウム水溶液でpHを4.0に保持しながら20g/時間の速度で添加した。添加終了後そのまま1時間放置後、室温まで冷却し濾過、洗浄し、100℃で15時間乾燥後、500℃で3時間焼成して粉碎した。この粉体は非常に強い金属的な光沢を有しており、黒色の紙に塗布してみると、正反射角周辺では金色、それ以外では赤味の強い色が観察された。本比較例では、薄片状金属を基材としたため、その鏡面反射性による強い正反射によって、正反射角周辺とそれ以外では色調が変化するが、その強い金属光沢と不透明性によって、非常に不自然な外観となったものである。 $h_{MAX} - h_{MIN}$ 、 L^*_{MAX} / L^*_{MIN} を実施例1と同様に測定し、その結果を表1、2に示した。

【0046】

【表1】

	h_{MAX}	受光角	h_{MIN}	受光角	$h_{MAX} - h_{MIN}$
実施例1	64.7	25	49.2	-70	15.5
実施例2	67.6	25	53.5	-80	14.1
実施例3	64.5	20	51.7	-75	12.8
実施例4	210.1	-75	192.3	30	17.8
実施例5	281.1	-70	78.3	20	157.2
実施例6	78.5	-70	60.8	20	17.7
実施例7	324.3	-70	298.4	15	25.9
比較例1	49.7	25	46.8	-20	2.8
比較例2	58.1	35	48.3	-65	9.8

15

比較例 3	221.3	-30	218.2	25	3.1
比較例 4	60.1	30	54.1	-70	6.0
比較例 5	253.3	-30	250.2	40	2.8
比較例 6	60.3	-65	59.0	25	1.3
比較例 7	87.3	45	25.3	-55	62.0

16

【0047】

* * 【表2】

	L^*_{MAX}	受光角	L^*_{MIN}	受光角	L^*_{MAX} / L^*_{MIN}
実施例 1	91.3	45	47.7	-65	1.91
実施例 2	79.0	40	44.7	-65	1.77
実施例 3	72.0	40	47.0	-65	1.53
実施例 4	63.1	40	43.2	-70	1.46
実施例 5	77.8	40	45.1	-65	1.73
実施例 6	70.9	40	50.2	-65	1.41
実施例 7	58.4	35	50.5	-65	1.16
比較例 1	82.3	40	41.2	-70	2.00
比較例 2	95.8	45	32.8	-65	2.92
比較例 3	65.3	40	43.2	-65	1.51
比較例 4	90.8	45	49.3	-65	1.84
比較例 5	60.3	40	50.1	-65	1.20
比較例 6	89.6	40	45.3	-65	1.98
比較例 7	98.9	45	22.3	-70	4.43

【0048】

【発明の効果】本発明の複合粉体によれば、見る角度によって色相が変わり、しかも過度の光沢がなく自然な外観を得ることができる。また、本発明の化粧料および塗※

※料によれば、顔、その他、立体的な構造を光沢による明度の変化ではなく、色相の変化により強調することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマート* (参考)

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 7/12

Z

F ターム(参考) 4C083 AB232 AB242 AB432 AC022
 AC072 AC242 AC352 AC482
 AC542 AD512 CC01 CC12
 CC14 DD21 EE06
 4J037 CA02 CA09 CC04 EE03
 4J038 EA011 HA546 KA08 KA15
 KA20